Über
intramolekulare Umlagerungen
vom
Typus der Pinakolinumlagerung.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)
DER
UNIVERSITÄT ZÜRICH
VON

ARMIN GROB
aus Regensdorf und Mettmenstetten.
z. z. Assistent am Chemischen Universitäts-Laboratorium.

Begutachtet von Herrn Professor Dr. **A. Werner.**

ZÜRICH.
Druck von A. Markwalder, Bleicherweg 10.
1903.

Über
intramolekulare Umlagerungen
vom
Typus der Pinakolinumlagerung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

ARMIN GROB

aus Regensdorf und Mettmenstetten.

z. z. Assistent am Chemischen Universitäts-Laboratorium.

Begutachtet von Herrn Professor Dr. **A. Werner.**

ZÜRICH.

Druck von A. Markwalder, Bleicherweg 10.

1903.

Meiner lieben Braut

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir hier vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. WERNER

den wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er der Arbeit angedeihen liess, sowie für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben.

ZÜRICH, im Juni 1903.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0142

Theoretischer Teil.

Klinger und *Lonnes* haben in ihrer Abhandlung » Über Diphenylendiphenylpinakolin und Tetraphenylenpinakolin « [1]) zwei Kohlenwasserstoffe: $C_{26}H_{18}$ und $C_{26}H_{16}$ beschrieben, welche sie durch Reduktion der entsprechenden Pinakoline erhalten hatten.

Aus Analogie mit gewissen Umlagerungserscheinungen der Alkohole schienen andere Konstitutionsformeln wahrscheinlicher als diejenigen, welche die genannten Autoren für die betreffenden Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen haben.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *A. Werner* unternahm ich es daher, die Konstitution des Kohlenwasserstoffes $C_{26}H_{18}$ zu ermitteln.

Im Folgenden werden zunächst Verbindungen besprochen, welche beim Aufbau der betreffenden Kohlenwasserstoffe beteiligt sind.

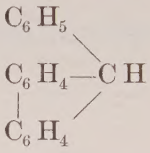
Über die Konstitution des Diphenylenphenylmethans.

In Bezug auf die Konstitution dieses Körpers stehen sich in der Literatur noch immer zwei Ansichten gegenüber, von denen die eine jedoch, obwohl die experimentellen Gründe auf welche sie sich stützt nicht widerlegt worden sind, wenig mehr in Betracht gezogen wird.

[1]) B. 29. 2152.

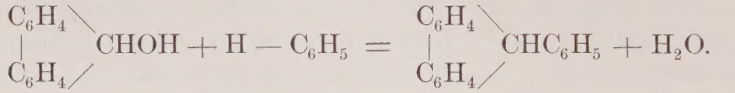
Da für meine Untersuchungen das Diphenylenphenylmethan eine hervorragende Rolle spielt, so habe auch ich mich zunächst mit der Konstitutionsfrage dieses Körpers befasst und den vier bereits bekannten Bildungsweisen eine fünfte beigefügt.

Dem Diphenylenphenylmethan wird, sofern er als solcher aufgefasst wird, die Konstitution

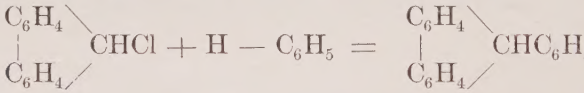


zugeschrieben, und zwar gemäss folgenden Bildungsweisen:

Hemilian [1]) erhielt es durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Benzol auf 140—150° unter Anwendung von Phosphorpentoxyd als wasserentziehendes Mittel

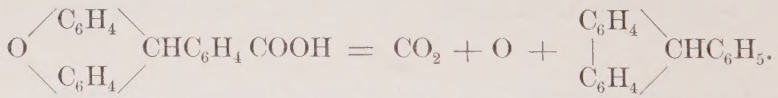


Ich stellte es dar nach *Friedel-Crafts* aus Diphenylenchlormethan und Benzol.

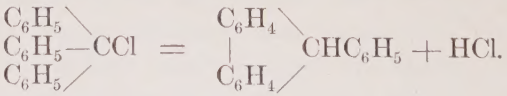


Weniger geeignet für sich allein die Frage nach der Konstitution dieses Körpers zu beantworten, sind die folgenden Bildungsweisen:

Die Darstellung aus Hydrofluoransäure durch Destillation derselben über Natronkalk [2]).



Die Bildung aus Triphenylchlormethan beim Erhitzen auf 250°



[1]) B. 11. 202. 837.

[2]) B. 25. 3586.

Hanriot und *St. Pierre* [1]) erhielten es beim Erhitzen von Triphenylmethan mit Kalium über 240 ° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser.

Diese Autoren schreiben aber dem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ eine andere Konstitution zu, nämlich die eines Phenylendiphenylmethans;

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C = C_6H_4$$

ohne indessen sich darüber näher zu äussern, wie man sich die Doppelbindung zwischen dem Methan-Kohlenstoff-Atom einerseits und dem Benzolkern anderseits vorzustellen habe.

Die Gründe, auf welche sich obige Formel stützt, sind folgende:

Während *Hemilian* bei der Oxydation seines Kohlenwasserstoffes angibt, o-Benzoylbenzolsäure erhalten zu haben, bestätigen dieses *Hanriot* und *St. Pierre*, wollen aber die Bildung derselben zurückführen auf Verunreinigungen durch mit Seitenketten behaftete Kohlenwasserstoffe, wähenddem der reine Körper hauptsächlich Benzophenon liefern soll. Sie betonen ferner, dass sie nie ein dem Triphenylcarbinol entsprechendes Diphenylenphenylcarbinol und ebensowenig weder Diphenylenketon noch Diphensäure als Oxydationsprodukte auffanden.

Ferner wollen *Hanriot* und *St. Pierre* durch Eintragen von Brom in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Chloroform ohne dass Entweichung von Bromwasserstoff stattgehabt hätte ein Dibromid erhalten haben, dem sie demgemäss und gestützt auf seine Analyse die Formel $C_{19}H_{14}Br_2$ erteilen.

An der Identität ihres Kohlenwasserstoffes mit demjenigen von *Hemilian* zweifeln diese Autoren nicht. Ich habe übrigens den fraglichen Kohlenwasserstoff ebenfalls aus Triphenylmethan dargestellt und mich von der Identität desselben mit meinem synthetisch aus Fluoren gewonnenen Diphenylenphenylmethan überzeugt.

Ich machte auch einen Versuch durch Behandlung des Kohlenwasserstoffes in Eisessiglösung mit Braunstein und konzentrierter Salzsäure entweder das Carbinol oder das Chlorid desselben zu erhalten.

[1]) B 22. Ref. 439. 660.

Dabei erhielt ich chlorhaltige Produkte, welche mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, sich alsbald mit prachtvoll roter Farbe darin lösten. Beim Verdünnen mit Wasser verschwand die Farbe wieder, indem eine weisse Trübung entstand.

Obgleich diese Verhältnisse nicht weiter untersucht wurden, mag das Gesagte immerhin eine gewisse Bedeutung haben, wenn man bedenkt, dass das Triphenylchlormethan sich ähnlich verhält.

Im folgenden Abschnitte werden sich noch weitere Stützen für die Auffassung des Kohlenwasserstoffes $C_{19}H_{14}$ als Diphenylenphenylmethan ergeben und meine Ausführungen werden namentlich in ihrer Gesamtheit dartun, dass eine andere Auffassung nicht im Stande wäre, allen Tatsachen gerecht zu werden.

Über die Konstitution des Benzoylphenylfluorens von Klinger.

Den in Frage stehenden Körper haben zuerst *Hanriot* und *St. Pierre* dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Reaktionsprodukt von Kalium mit Triphenylmethan, indessen haben sie ihn aufgefasst als Benzoyldiphenylphenylenmethan

$$C_6H_5\,CO\,C_6H_3 \;=\; C\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

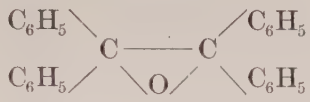
Seine Konstitution erkannten *Klinger* und *Lonnes*[1]) indem sie ihn erhielten bei der Oxidation von Diphenyldiphenylenaethylen, neben Diphenylenketon und Benzophenon.

Dieser Bildungsweise entsprechen noch diejenigen zweier anderer, analog konstituierter Ketone, und es seien zum Vergleich die drei Reaktionen hier nebeneinander gestellt.

Durch Oxydation von Tetraphenylaethylen mit Permanganat in Eisessig erhielt *Delaere*[2]) das Triphenylbenzoylmethan oder das

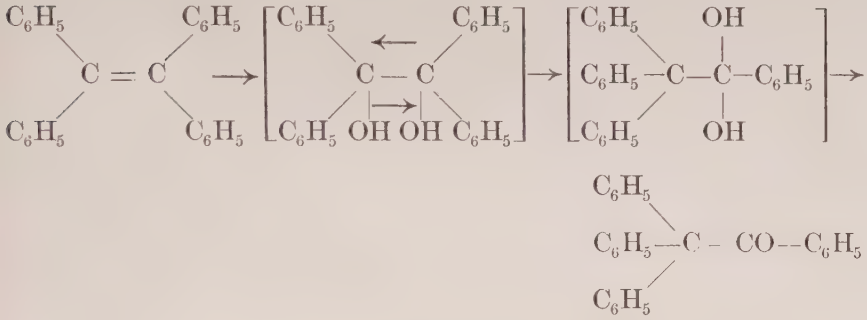
[1]) B. 29. 2152.
[2]) B. 23. Ref. 769.

sogenannte β. Benzopinakolin, dem er aber seinerseits eine falsche, nämlich die symmetrische Konstitution

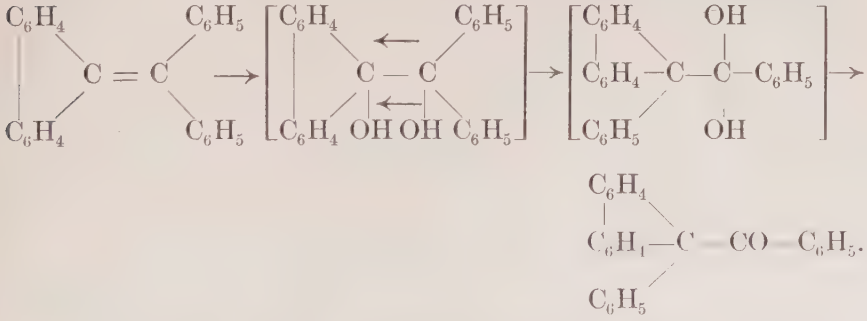


zuschrieb.

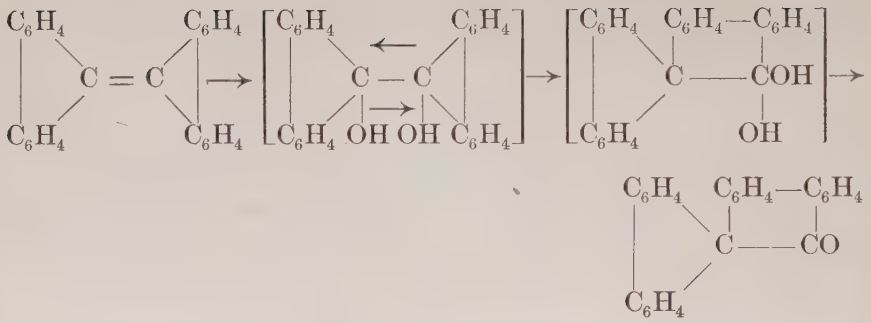
Die Reaktion verläuft aber wie folgt:



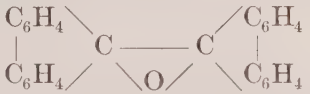
In gleicher Weise fasste nun *Klinger* die Oxydation des Diphenyldiphenylenaethylens zu Benzoylphenylfluoren (oder wie er es nannte: Diphenyldiphenylenpinakolin) auf.



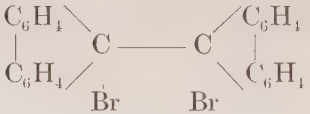
Schliesslich verläuft vollständig analog, wie *Klinger* gezeigt hat, die Oxydation von Tetraphenylenaethylen zu Diphenylenphenanthron (oder wie *Klinger* es nannte: Tetraphenylenpinakolin).



Auch für diesen Körper ist von *Graebe*[1]) die symmetrische Formel

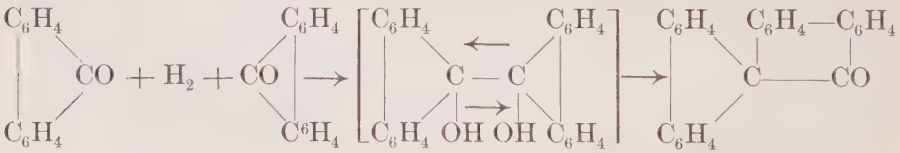


beansprucht worden, gemäss seiner Bildung aus dem Dibromid



beim Erhitzen mit Wasser auf 150°.

Allein *Klinger* hat, ausser durch Darstellung dieses Körpers durch Reduktion von Diphenylenketon mit Acetylchlorid und Zinkstaub in aetherischer Lösung nach *Paal*:

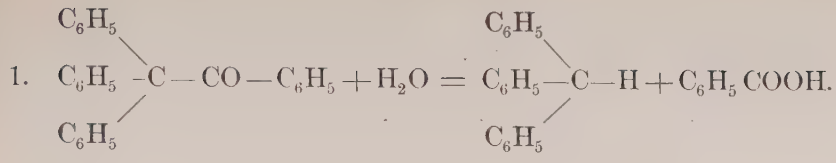


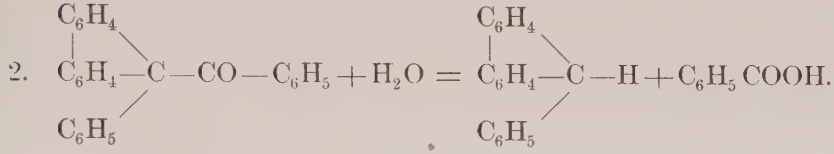
die unsymmetrische Formel auf folgendem Wege festgestellt:

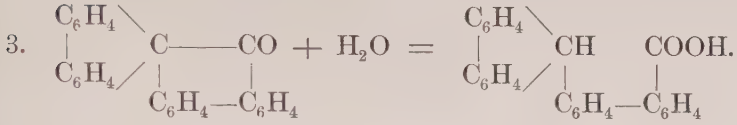
Alle drei Ketone lassen sich in vollkommen analoger Weise durch Erhitzen mit alkoholischem Alkali aufspalten, gemäss folgenden Schemata:

---

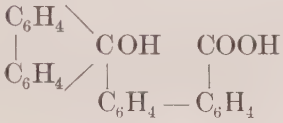
[1]) A. 291,5.



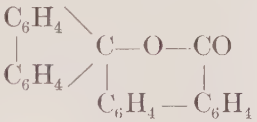




Bei 1. entsteht Triphenylmethan, bei 2. Diphenylenphenylmethan und bei 3 verläuft die Aufspaltung intramolekular, was *Klinger* dadurch bewies, dass er das Spaltungsprodukt zur Oxysäure

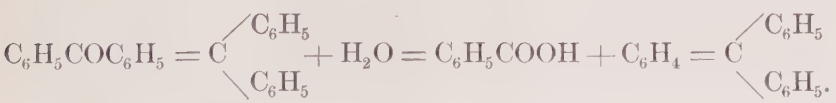


oxydierte, und diese in das Lakton



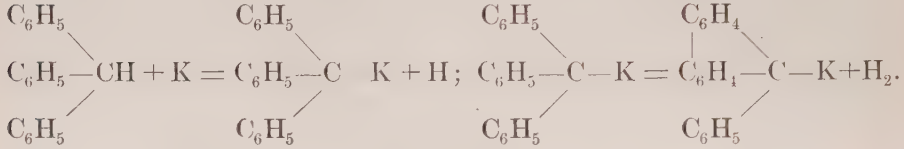
verwandelte.

Die Spaltbarkeit des Benzoylphenylfluorens mit Alkali haben auch *Hanriot* und *St. Pierre* aufgefunden gehabt, sie formulierten dieselbe aber wie folgt:



Nach beiden Auffassungen entsteht jedenfalls Benzolsäure und der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$. Auch dieses Spaltungsprodukt unterzog ich einem Vergleich mit meinem synthetisch aus Fluoren gewonnenen Diphenylenphenylmethan: Ein Gemisch derselben schmolz bei derselben Temperatur wie die reinen Componenten.

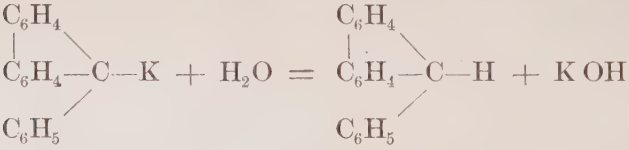
Klinger formulierte nun die Bildung von Benzoylphenylfluoren aus Triphenylmethan gemäss seinen Resultaten:



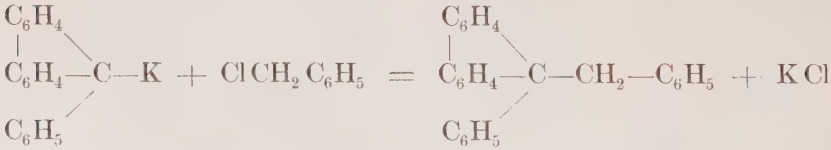
Aus Triphenylmethan und Kalium entsteht also zunächst das Triphenylmethankalium, welches bei höherer Temperatur unter Wasserstoffabgabe in Diphenylenphenylmethankalium übergeht.

Aus diesem mussten nun *Hanriot* und *St. Pierre* erhalten haben:

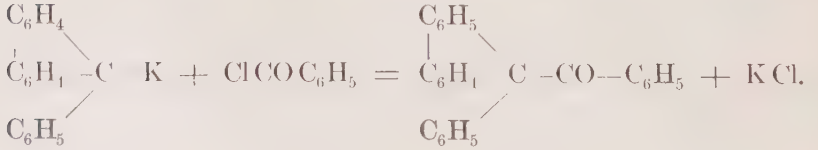
Durch Einwirkung von Wasser: Diphenylenphenylmethan.



Durch Einwirkung von Benzylchlorid: Benzylphenylfluoren;



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid: Benzoylphenylfluoren:



Um diese Reaktion zu realisieren, erhitzte ich Diphenylenphenylmethan (aus Fluoren) mit Kalium und liess Benzoylchlorid einwirken, wobei ich einen Körper vom Aussehen und Schmelzpunkt des Benzoylphenylfluorens erhielt.

Über die Konstitution der Kohlenwasserstoffe, welche bei der Reduktion von Triphenylbenzoylmethan, Benzoylphenylfluoren und Diphenylenphenanthron erhalten wurden.

Delacre[1]) fand, dass sich *β* Benzopinakolin (Triphenylbenzoylmethan) mit Zinkaethyl, sowie mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Tetraphenylaethan (im erstern Falle Tetraphenylaethylen) reduzieren lässt. Daraus glaubte er schliessen zu dürfen, dass dem *β* Benzopinakolin unbedingt die symmetrische Struktur eines Tetraphenylaethylenoxydes zukommen müsse, wobei er sich ausserdem noch darauf stützte, dass es ihm nicht gelang, aus demselben ein Oxim darzustellen. Nach neueren Anschauungen lässt sich das allerdings sehr wohl auf eine sterische Hinderung zurückführen.

Durch Reduktion des Benzoylphenylfluorens mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhielten sowohl *Hauriot* und *St. Pierre*, als auch *Klinger* und *Lonnes* einen Kohlenwasserstoff, der bei 233—235 ° schmilzt, und der nach den erstern die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}$, nach den letztern $C_{26}H_{18}$ haben soll. Ich halte es nicht für notwendig, hier noch auf die Ansichten von *Hauriot* und *St. Pierre* über die Konstitution dieses Körpers einzutreten.

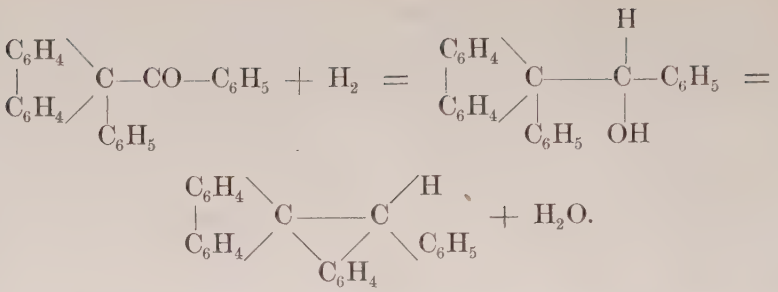
Nach *Klinger* unterscheidet sich also dieses Reduktionsprodukt vom Keton nur durch das Fehlen des Sauerstoffatoms im Molekül

$$C_{26}H_{18}O + 2HJ = C_{26}H_{18} + H_2O + J_2.$$

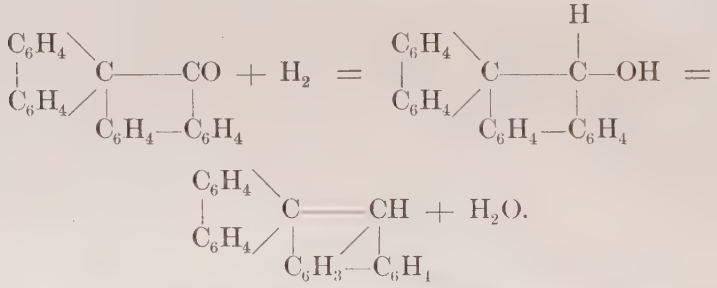
Er nahm an, dass zunächst das Keton zum entsprechenden sekundären Alkohol reduziert werde, und dass dann dessen Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom einer Phenylgruppe als Wasser abgespalten werde.

---

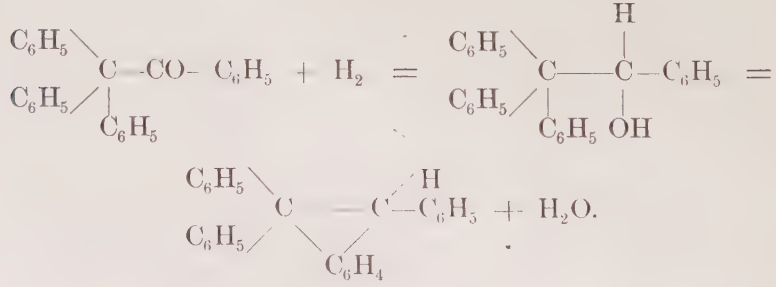
[1]) B 23 Ref. 769.



Durch Behandeln von Diphenylenphenanthron mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhielten *Klinger* und *Lonnes* einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$, den sie sich ganz analog gebildet und konstituiert dachten:

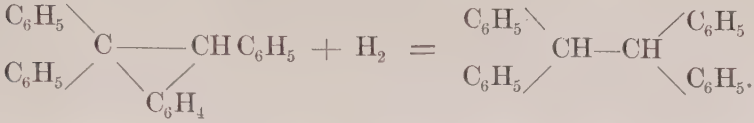


Schliesslich fassten sie auch die Umwandlung von Triphenylbenzoylmethan (β Benzopinakolin) in Tetraphenylaethan in derselben Weise auf.

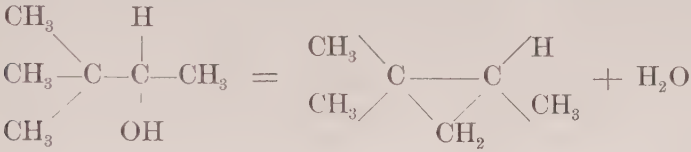


Hierbei sollte also nicht, wie *Delaere* beobachtet hatte, Tetraphenylaethylen, sondern wie sie meinten, ein demselben in seinen Eigen-

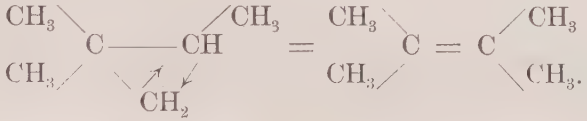
schaften sehr ähnlicher isomerer Kohlenwasserstoff von obiger unsymmetrischer Struktur, entstehen, der dann durch weitere Reduktion ebenfalls in Tetraphenylaethan übergeht:



In ganz analoger Weise formulierte *Couturier* [1]) die Bildung von Tetramethylaethylen aus dem Pinakolylalkohol:

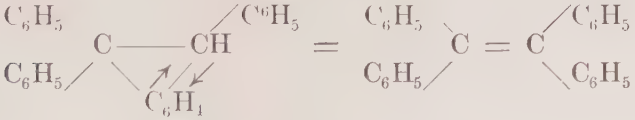


Er liess aber dieser ersten Phase gleich eine zweite folgen, wobei der entstandene Kohlenwasserstoff eine Umlagerung erleidet zu Tetramethylaethylen:

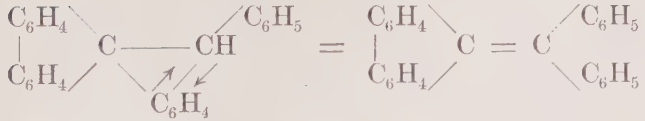


Wäre *Klinger* in derselben Weise vorgegangen, so würde er zu den drei Kohlenwassersoffen:

Tetraphenylaethylen

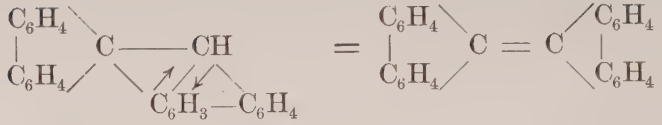


Diphenylendiphenylaethylen



[1]) A de Chimie et de Phys. 6 è T 26. 433.

und Tetraphenylenaethylen



gekommen sein, d. h. zu denselben drei Kohlenwasserstoffen, durch deren Oxydation die drei Ketone erhalten worden sind.

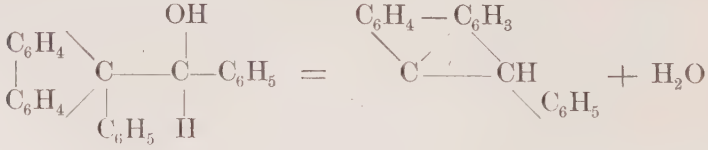
Beim Reduktionsprodukt von Triphenylbenzoylmethan ist dieses auch tatsächlich der Fall, indem man hier Tetraphenylaethylen erhielt, welches bei der Oxydation das Triphenylbenzoylmethan gegeben hatte.

Anders liegt nun aber die Sache bei den Reduktionsprodukten von Benzoylphenylfluoren und Diphenylenphenanthron.

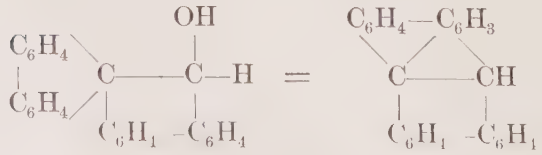
Der aus Benzoylphenylfluoren erhaltene Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 233—235 ° ist nicht identisch, sondern isomer mit Diphenylendiphenylaethylen, das bei 229 ° schmilzt und in Lösung gelb gefärbt ist, aber er ist auch nicht identisch mit Diphenylendiphenylaethan, das bei 217 ° schmilzt.

Ebenso ist das Reduktionsprodukt von Diphenylenphenanthron vom Schmelzpunkt 219 ° weder identisch mit dem isomeren Tetraphenylenaethylen, das bei 188 ° schmilzt und rot gefärbt ist, noch mit Tetraphenylenaethan, das bei 246 ° schmilzt.

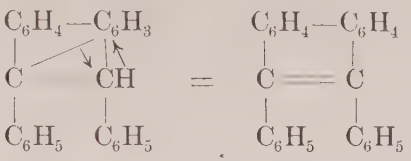
Es wäre nun aber *Klinger* unter Aufrechterhaltung des Prinzips seines Reaktionsschemas noch die Möglichkeit geboten gewesen, die Wasserspaltung aus den beiden sekundären Alkoholen sich wie folgt zu denken:



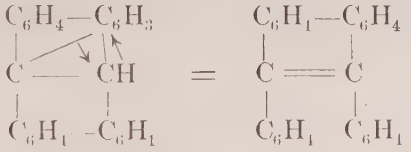
und



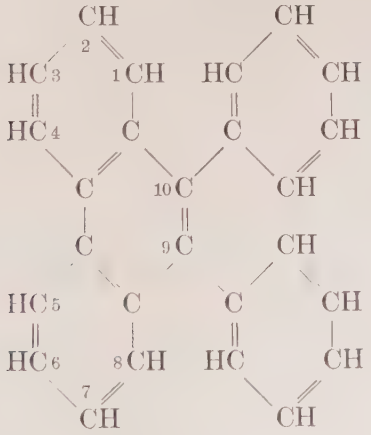
Würde man sich nun diese Produkte nach *Couturier* umgelagert denken, so käme man zu einem mit Diphenylendiphenylaethylen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$



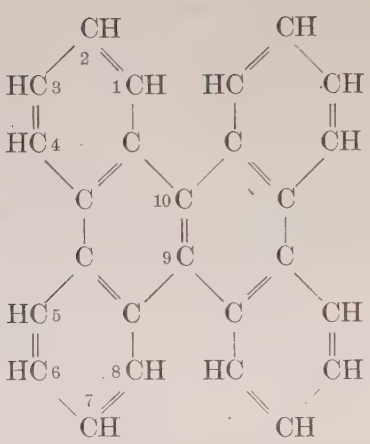
und ebenso zu einem mit Tetraphenylenaethylen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.



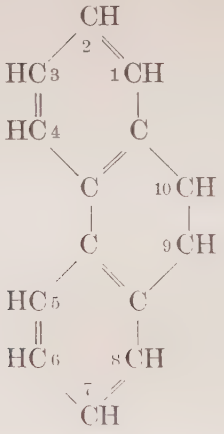
Die vollständige Konstitutionsformel für $C_{26}H_{18}$ wäre:



und für $C_{26}H_{16}$:



Wie man sieht, leiten sich beide Kohlenwasserstoffe ab vom Phenanthren:



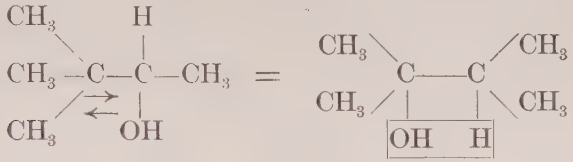
indem bei $C_{26}H_{18}$ das Wasserstoffatom an jedem Brückenkohlenstoffatom durch eine Phenylgruppe, und bei $C_{26}H_{16}$ durch eine Phenylengruppe ersetzt ist.

$C_{26}H_{18}$ sei daher bezeichnet als: 9,10 Diphenylphenanthren, und $C_{26}H_{16}$ als 9,10-Diphenylenphenanthren.

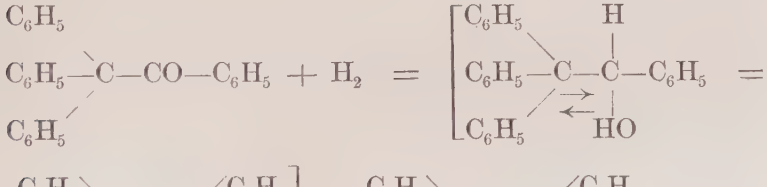
Im Folgenden wird der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des Reduktionsproduktes von Benzoylphenylfluoren als 9,10 Diphenylphenanthren erbracht werden.

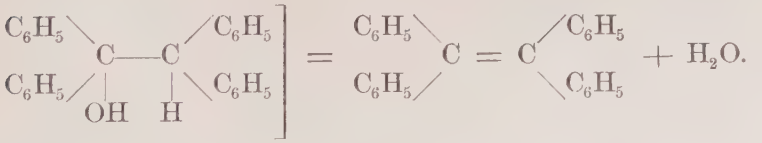
Die theoretische Ableitung der Konstitution der beiden Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{18}$ und $C_{26}H_{16}$ wurde auf diesem umständlichen Wege durchgeführt, um die Analogie von *Couturiers* Formulierung des Übergangs von Pinakolylalkohol in Tetraphenylaethylen einerseits, und *Klingers* Formulierung der Reduktion der drei aromatischen Ketone anderseits hervorzuheben.

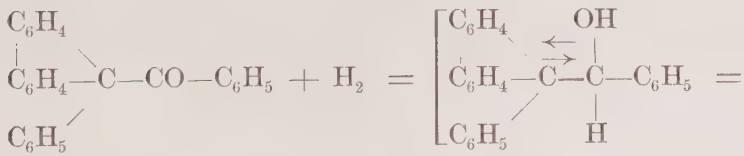
Dadurch, dass man sich in weit einfacherer Weise auf eine Umlagerung des Pinakolylalkohols stützt:

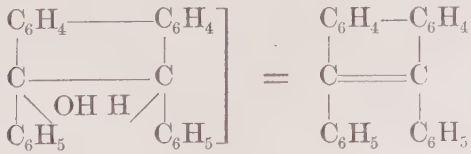


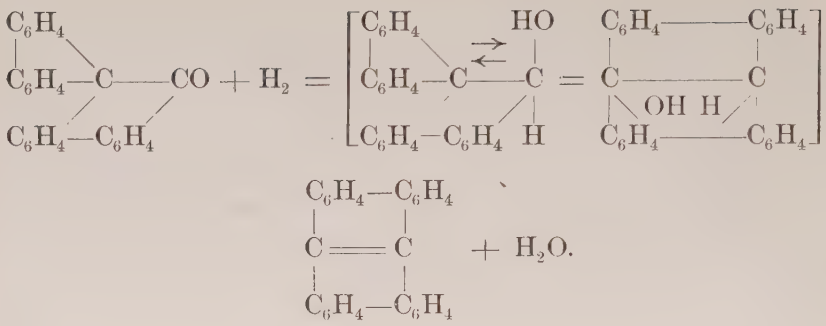
gestaltet sich auch die Formulierung des Reaktionsverlaufs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf Triphenylbenzoylmethan, Benzoylphenylfluoren und Diphenylenphenanthron höchst einfach



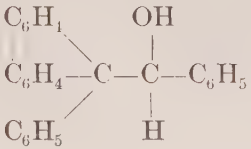








Um den experimentellen Beweis obiger Annahmen, speziell für die Reduktion des Benzoylphenylfluorens zu erbringen, versuchte ich zunächst das dem Pinaholylalkohol entsprechende Benzhydrylphenylfluoren



darzustellen, als das erste fehlende Glied der Kette von Umwandlungsprodukten. Allein meine diesbezüglichen Versuche waren von keinem Erfolg begleitet, womit auf den experimentellen Teil verwiesen sei.

Hierauf befasste ich mich mit der synthetischen Darstellung des 9,10-Diphenylphenanthrens, sowie zunächst eines Abbauproduktes desselben.

Es muss nämlich noch erwähnt werden, dass *Klinger* aus seinem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ durch Oxydation zu einem Körper (Schmelzpunkt 168 °) gelangte, dem er nach den Analysen die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ erteilen musste, und ebenso aus dem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ zu einem Körper (Schmelzpunkt 269 °) von der Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O_2$.

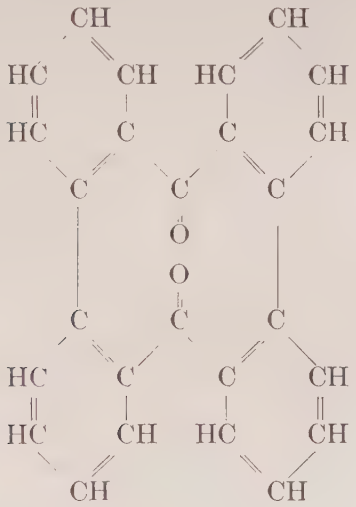
Über die Konstitution dieser Körper hat er sich nicht geäussert.

War nun gemäss unserer Auffassung der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ 9,10-Diphenylphenanthren, so musste der Körper $C_{26}H_{18}O_2$ O_2-Dibenzoyldiphenyl sein.

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C—C_6H_5 \\ \quad | \quad\quad \| \\ C_6H_4—C—C_6H_5 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\,CO\,C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_4\,CO\,C_6H_5. \end{array}$$

Und war der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ Diphenylenphenanthren, so musste der Körper $C_{26}H_{16}O_2$ ganz analog ein 1,6 Diketon in einem 10-Ring sein, also ein Körper von merkwürdiger Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—C—C_6H_4 \\ \quad | \quad\quad \| \\ C_6H_4—C—C_6H_4 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\,CO\,C_6H_4 \\ \quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_4\,CO\,C_6H_4 \end{array} =$$



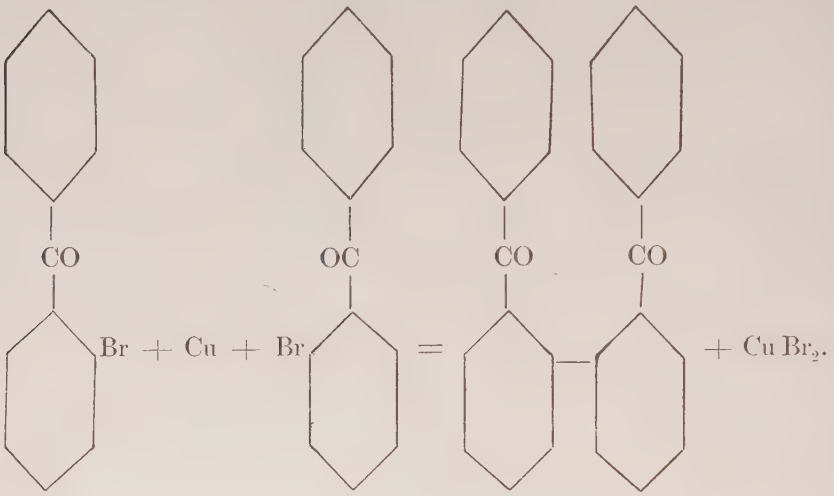
Der experimentelle Beweis dieser Ansicht wurde nur für das O_2 Dibenzoyldiphenyl erbracht.

Synthese des O_2-Dibenzoyldiphenyls.

Viktor Meyer hat gezeigt, dass im O-Brombenzophenon das Bromatom sehr beweglich ist, indem das Oxim in alkalischer Lösung sogleich Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung von Phenylindoxazen. Anderseits hat *Ullmann* gezeigt, wie man aus solchen substituierten Brombenzolen, in denen das Bromatom durch negative Substituenten

(NO_2 Gruppe, COOH Gruppe etc.) labil gemacht ist durch Erhitzen mit Kupferpulver, zu den entsprechenden Abkömmlingen des Diphenyls gelangen kann.

Ich erhitzte also O-Brombenzophenon mit Kupferpulver,



und erhielt einen Körper vom Schmelzpunkt 165—167 °, dessen Analysen auf die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ stimmten.

Mit einem Präparat vom Schmelzpunkt 166—168 °, das ich auf demselben Wege wie *Klinger* erhielt, stimmte das O_2 Dibenzoyldiphenyl dem Aussehen nach vollkommen überein, und ein Gemisch der beiden schmolz bei der nämlichen Temperatur, wie die reinen Komponenten. Eine weitere Stütze für die Identität der beiden Präparate war ihr gleiches Verhalten bei der Zinkstaubdestillation.

Es muss hier nun noch gesagt werden, dass ich auch versuchte, ein Oxim des O_2 Dibenzoyldiphenyls darzustellen.

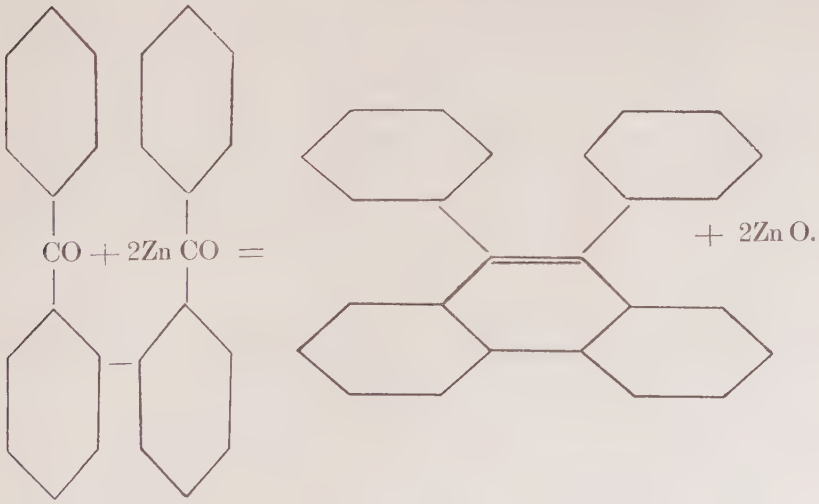
Eine Lösung von der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und O_2 Dibenzoyldiphenyl reagierte bei Wasserbadtemperatur nicht, auch nicht nach dem Versetzen mit Soda. Erst als die Lösung von Hydraxylaminchlorhydrat und O_2 Dibenzoyldiphenyl in absolutem Alkohol im Einschmelzrohr auf 140—150 ° erhitzt wurde, schien eine

Reaktion vor sich gegangen zu sein, indem schmierige Produkte erhalten wurden, die sich im Alkohol nicht merklich lösten, und die ich auch nicht näher untersuchte. Es soll damit natürlich nicht gesagt sein, dass nicht durch Abändern der zufällig von mir getroffenen Reaktionsbedingungen, vielleicht günstigere Resultate erzielt werden könnten.

Synthese des 9,10-Diphenylphenanthrens.

Benzophenon lieferte bei der Zinkstaubdestillation als Hauptprodukt Diphenylmethan und als Nebenprodukte Tetraphenylaethan und Tetraphenylaethylen. Es war aber zu erwarten, dass bei der Destillation von O_2 Dibenzoyldiphenyl über Zinkstaub die Tendenz zur Bildung des oben dem Tetraphenylaethylen entsprechenden 9,10-Diphenylphenanthrens bedeutend in den Vordergrund treten müsse.

Der Versuch bestätigte dies durchaus, indem ich sowohl aus meinem O_2 Dibenzoyldiphenyl, als auch aus dem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ von *Klinger* den Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 233 234 ° erhielt, dessen Analyse auf die Formel $C_{26}H_{18}$ stimmte. Ich habe dabei nie ein Nebenprodukt aufgefunden.



Den auf diese Weise synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ oxydierte ich nun wieder in Eisessiglösung mit Chromsäure, und erhielt daraus wieder O_2 Dibenzoyldiphenyl, das ich an seinem charakteristischen Aussehen und seinem Schmelzpunkt 165—167 ^{0} als solches erkannte.

Über die Pinakonreduktion des O_2 Dibenzoyldiphenyls.

Da die Darstellung eines Oxims nicht gelungen war, so musste ich das O_2 Dibenzoylphenyl auf einem andern Wege als Diketon charakterisieren, und ich benutzte dazu die Reduktion mit alkoholischem Alkali und Zinkstaub.

Wislicenus [1]) hat gezeigt, mit welcher Leichtigkeit die Pinakonreduktion von 1,5 und 1,6 Diketonen erfolgt.

Beim O_2 Dibenzoyldiphenyl war also folgende Reaktion zu erwarten:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,CO\,C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4\,CO\,C_6H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_4\,CO\,H\,C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\,CO\,H\,C_6H_5 \end{array}$$

wobei man zu einem Pinakon von der obigen Konstitution gelangen würde.

Der Versuch lieferte mir einen Körper, der bei 202—204 ^{0} schmolz und aus Alkohol in feinen, kurzen, weissen Nädelchen kristallisierte, und dessen Analysen entschieden zu Gunsten der Formel $C_{26}H_{20}O_2$ gegenüber der ebenfalls möglichen $C_{26}H_{22}O_2$ des entsprechenden di-sekundären Alkohols, ausfielen.

$$C_{26}H_{22} = \begin{array}{l} \quad\quad H \diagdown \quad \diagup OH \\ C_6H_4—C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4—C—C_6H_5 \\ \quad\quad H \diagup \quad \diagdown OH \end{array}$$

[1]) A. 302. 191.

Beim Erhitzen des Körpers vom Schmelzpunkt 202—204 ° mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor ging derselbe in Diphenylphenanthren über und durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in O_2-Dibenzoyldiphenyl. Die Reduktion zum Diphenylphenanthren ist bereits eine Stütze dafür, dass der Körper das erwartete Pinakon ist.

Es muss nun gesagt werden, dass den Arbeiten von *Wislicenus* gemäss eigentlich zu erwarten gewesen wäre, dass auch das O_2 Dibenzoyldiphenyl bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschmelzrohr unter intermediärer Pinakonreduktion hätte in Diphenylphenanthren übergehen sollen. Das Experiment bestätigte aber diese Erwartung nicht. Es resultierte dabei nämlich ein halbweiches Erstarrungsprodukt, das sich in Alkohol schwierig löste. Aus der Lösung schieden sich warzige Kriställchen aus, die noch unscharf bei cirka 135—140 ° schmolzen. Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht, und auch der Versuch nicht wiederholt. Es gegnügt mir, konstatiert zu haben, dass Diphenylphenanthren nicht entstanden war. Bei dieser Sachlage war für den Körper vom Schmelzpunkte 202—204 ° die Formel des diskundären Alkohols $C_{26}H_{22}O_2$ zwar unwahrscheinlich, aber doch noch nicht vollständig ausgeschlossen. Ausserdem war für die Formel $C_{26}H_{20}O_2$ noch eine andere Möglichkeit der Konstitution vorhanden, nämlich:

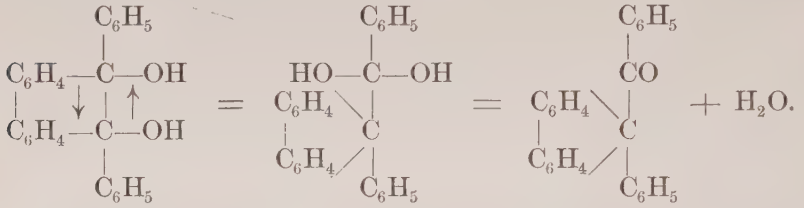
$$\begin{array}{l} C_6H_4—C\ -C_6H_5 \\ |\quad H\diagup\quad\diagdown OH \\ C_6H_4—CO—C_6H_5. \end{array}$$

Der Beweis der Pinakonformel wird im Folgenden erbracht werden.

Der Körper vom Schmelzpunkt 202—204 ° wurde mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Einschmelzrohr auf 200—220 ° erhitzt. Dabei wurde ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 194—196 ° erhalten, der in rhombisch aussehenden Täfelchen, die zuweilen sternförmig aneinander gelagert sind, kristallisiert (aus Alkohol). Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{26}H_{20}O_2 — H_2O = C_{26}H_{18}O$.

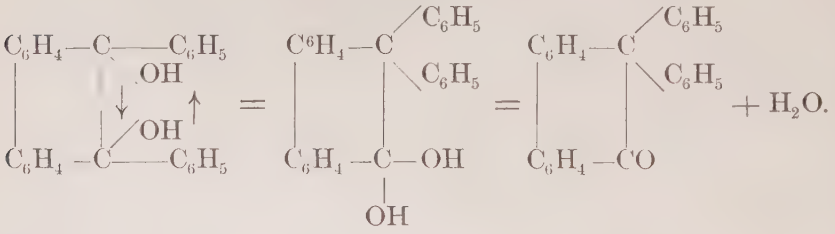
Dieser Versuch wurde unternommen, um womöglich eine Pinakonumlagerung zu erzielen, die in zwei Richtungen würde verlaufen können.

Die erste Möglichkeit wäre die, dass man zum Benzoylphenylfluoren gelangen würde:



Benzoylphenylfluoren schmilzt aber bei 172° und ist somit bei der Reaktion nicht entstanden.

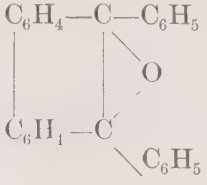
Die zweite Möglichkeit würde in der Bildung von Diphenylphenanthron (isomer mit Benzoylphenylfluoren), bestehen.



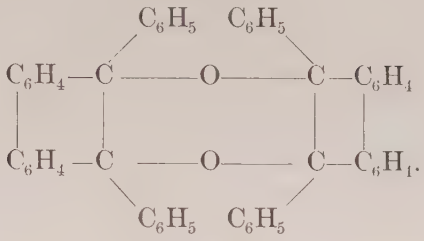
Dieses Keton ist noch unbekannt.

Es kann aber, wie dieses bei aromatischen Pinakonen häufig der Fall ist, auch eine blosse Anhydridbildung ohne Umlagerung stattgefunden haben, und der Körper demnach ein sogenanntes *a*-Pinakolin sein, wobei die Anhydridbildung entweder intramolekular oder intermolekular erfolgt sein kann.

Im erstern Falle müsste dem Anhydrid die Formel



und im letztern Falle die Formel



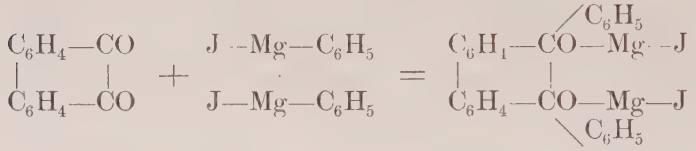
zukommen.

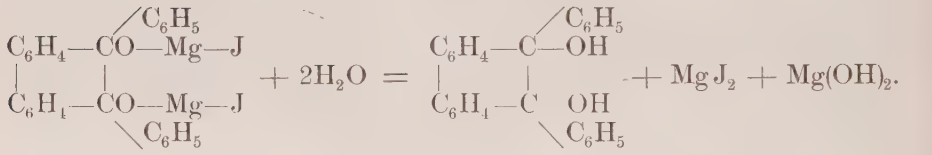
Um nun die Frage zu entscheiden, ob eine blosse Wasserabspaltung stattgefunden habe, wobei sich der Körper vom Schmelzpunkt 194—196 ° vom 9,10 Diphenylphenanthren ableiten musste, oder ob eine Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Umlagerung stattgefunden habe, wobei sich obiger Körper von einem andern Kohlenwasserstoff ableiten würde, bediente ich mich der Zinkstaubdestillation. Ich erhielt Diphenylphenanthren. Wenn man nicht die Möglichkeit einer Umlagerung bei der Destillation mit Zinkstaub annehmen will, so muss sich der Körper vom Diphenylphenanthren ableiten und ein blosses Anhydrid sein.

Wenn sich Diphenylphenanthren bei der Zinkstaubdestillation umlagern würde, so wäre wohl das Gleiche vom Benzoylphenylfluoren zu erwarten. Ich führte nun den Versuch mit letzterem aus und erhielt einen Körper, der in Eisessig leicht löslich ist und aus demselben in derben, farblosen Nadeln kristallisiert, die bei 146—148 ° schmelzen. Mit Diphenylenphenylmethan gemischt änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Der Körper dürfte also identisch sein mit Diphenylenphenylmethan und muss unter Absprengung der Benzoylgruppe gebildet worden sein. Jedenfalls hat eine Umlagerung zu Diphenylphenanthren nicht stattgefunden, und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch das Diphenylphenanthron sich nicht umlagern würde bei der Zinkstaubdestillation.

Bei dieser Sachlage verzichtete ich darauf, den Körper vom Schmelzpunkt 194—196 ° genauer zu untersuchen, da er für sich allein im Rahmen dieser Arbeit kein Interesse beansprucht, soweit er nicht massgebend ist für den Beweis der Richtigkeit der Pinakonformel des Körpers vom Schmelzpunkt 202—204 °.

Inzwischen war von Herrn Professor Dr. *A. Werner* durch Anlagerung von zwei Molekülen Magnesiumphenyljodid an ein Molekül Phenanthrenchinon und Behandlung des entstandenen Magnesiumsalzes mit Wasser ein Körper vom Schmelzpunkt 179—180° erhalten worden, der aus Eisessig in grossen Kristallen kristallisiert und dessen Analyse auf die Formel $C_{26}H_{20}O_2$ stimmt. Die Konstitution geht aus der Bildungsweise hervor:

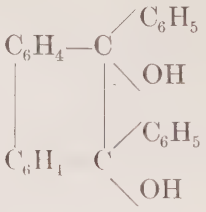




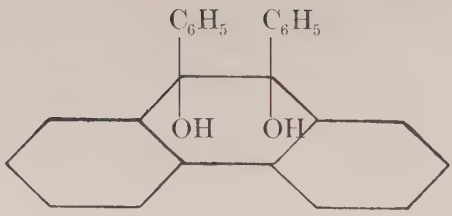
Bei der Oxidation dieses Körpers bildete sich O_2-Dibenzoyldiphenyl.

Dieses Pinakon ist also bei gleicher Zusammensetzung nicht identisch mit meinem durch Reduktion von O_2 Dibenzoyldiphenyl gewonnenen Pinakon.

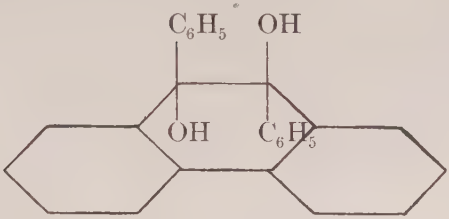
Es ist nun aber klar, dass bei einem Molekül von der Konstitution



zwei stereoisomere Formen auftreten müssen, und zwar eine Cis-Form, wenn je die beiden gleichen Gruppen (C_6H_5 und OH) auf derselben Seite der Ringebene sich befinden



und eine Transform, wenn sie sich auf verschiedenen Seiten der Ringebene befinden.



Mit Säure im Einschmelzrohr erhitzt, lieferte das Pinakon vom Schmelzpunkt 179—180 ° denselben in Alkohol schwer löslichen, und daraus in rhombisch aussehenden Täfelchen kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 194 –196 °, wie das Pinakon vom Schmelzpunkt 202–204 °. Das Anhydrid aus dem Pinakon Schmelzpunkt 179—180 ° lieferte bei der Zinkstaubdestillation ebenfalls Diphenylphenanthren.

Damit ist nun auch der Beweis für die Pinakonformel des Körpers vom Schmelzpunkt 202—204 ° erbracht.

Über die Bildung von 9,10-Diphenylphenanthren bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol und Aluminiumchlorid.

Aus den höchst siedenden Anteilen (400 ° und darüber) der Reaktionsprodukte isolierte *Bilz* [1]) einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 233—235 °, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{26}H_{18}$ ergaben.

[1]) A. 216, 219.

Bilz oxydierte diesen Kohlenwasserstoff mit Chromsäure in Eisessig und erhielt dabei einen Körper vom Schmelzpunkt 167,5 –168,5 °, der in farblosen Kristallen aus Alkohol kristallisierte. Dieselben werden beschrieben als von säulenförmigem Habitus, monosymmetrisch mit deutlich entwickelter domatischer Endigung, im Aussehen manchen Gipskristallen gleichend. Auslöschung 40 °.

Eine orientierende Prüfung meines O_2-Dibenzoyldiphenyls unter dem Mikroskop ergab folgendes: Die Kristalle sind monosymmetrisch. Klinopinakoid und Prismen sind deutlich, die domatische Endigung unscharf. Häufig waren einspringende Winkel, herrührend von Zwillingsbildung nach dem vordern Pinakoid, zu beobachten. Meine Kristalle waren mangelhaft ausgebildet und die sichtliche Unebenheit der Flächen bewirkte, dass verschiedene Auslöschungsschiefen gefunden wurden neben geraden Auslöschungen. Eine Auslöschungsschiefe von 40 ° war aber nie zu beobachten gewesen, sondern höchstens eine halb so grosse. Genau so verhielt sich auch ein O_2-Dibenzoyldiphenyl, das ausgehend vom Phenanthrenchinon, also auf ganz anderm Wege, erhalten wurde.

Bilz hielt den Körper vom Schmelzpunkt 168 ° für identisch mit dem bei 172 ° schmelzenden Benzoylphenylfluoren.

Aus der Übereinstimmung des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$ vom Schmelzpunkt 233—235 ° in der Zusammensetzung und im Schmelzpunkt mit 9,10 Diphenylphenanthren, sowie aus der Übereinstimmung der Oxydationsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe in Bezug auf ihre Schmelzpunkte ist es nicht unwahrscheinlich, dass 9,10 Diphenylphenanthren eines der Reaktionsprodukte ist, welche sich bilden bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol und Aluminiumchlorid.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphenylencarbinol (Fluorenalkohol aus Diphenylenketon (Fluorenon).

Fluorenalkohol ist von *Babier* [1]) beim Behandeln einer kalt gehaltenen alkoholischen Lösung von Fluorenon mit Natriumamalgam erhalten worden.

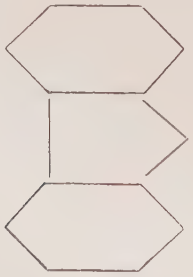
Ich löste 8 g Fluorenon in 100 cc Alkohol, verdünnte mit 50 cc Wasser und setzte 50 cc Kalilauge (2 : 3) zu, sowie einen Überschuss von Zinkstaub. Beim Kochen auf dem Wasserbade nahm die Flüssigkeit rasch eine rotbraune Farbe an, die dann später wieder heller wurde. Es wurde so lange gekocht, bis eine Probe der schmutzig braungelben Flüssigkeit mit Wasser verdünnt fast weisse, sehr voluminöse Flocken abschied, die rasch eine hellgrüne Färbung annahmen. Die ausgeschiedene Masse wurde abfiltriert und auf einem Tonteller ausgebreitet. Nach dem Trocknen wurde die Masse in Benzol aufgelöst, und die erhaltene schmutzig braune Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat kristallisierten nach einigem Stehen wasserhelle hexogonale Täfelchen, die nach nochmaligem Umkristallisieren den für Fluorenalkohol angegebenen Schmelzpunkt von 153 ° zeigten. Mit conc. Schwefelsäure übergossen wandelte sich ein solcher Kristall in eine intensiv dunkelblaue, harzige Masse um, entsprechend den Angaben in der Literatur. Die Grünfärbung, welche die aus den reduzierten alkoholischen Lösungen beim Versetzen mit Wasser ausfallenden voluminösen Flocken stets annahmen, hängt wohl mit der

[1]) A. ch. [5] 7. 504.

Blaufärbung beim Übergiessen mit conc. Schwefelsäure zusammen. Um sie möglichst zurückzudrängen, wurde nunmehr statt alkoholisches Kali alkoholische Ammoniaklösung und Zinkstaub zur Reduktion des Fluorenons angewandt und wie folgt verfahren:

20 g Fluorenon wurden in 50 cc Alkohol gelöst, mit 500 cc. conc. Ammoniak versetzt, sowie mit einem Überschuss von Zinkstaub und am Rückflusskühler gekocht, indem gleichzeitig Ammoniak eingeleitet wurde. Auch hier trat eine Rotbraunfärbung ein, die nachher wieder heller wurde. Nach zwei Stunden wurde die Flüssigkeit vom Zinkstaub heiss abfiltriert und der Kristallisation überlassen. Die Flüssigkeit erstarrte dann gleichsam zu einer Gallerte, die aber aus langen, verfilzten Nadeln bestand. Beim Umkristallisieren dieser Masse aus Alkohol wurden schneeweisse, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, Schmelzpunkt 152 °. Aus Benzol kristallisierte der Körper in den hexogonalen, kristallbenzolhaltigen Täfelchen. Beim Aufbewahren geben diese das Kristallbenzol ab und wandeln sich in eine filzige, schneeweisse Masse um.

Darstellung von Diphenylenchlormethan.



2 Gramm Fluorenalkohol wurden in einem Kölbchen in 20 cc Benzol gelöst und mit 2,5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Auf das Kölbchen wurde anstatt einem Kühler eine lange Glasröhre mit angeschmolzenem Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt. Mittlerweile war die Reaktion eingetreten und die Flüssigkeit ins Sieden geraten, während oben aus dem Chlorcalciumröhrchen ein Strom von Salzsäure entwich. Bis die Salzsäureentwicklung nachliess, wurde die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde etwas mit Benzol

verdünnt, die Flüssigkeit in einer weiten Kristallisierschale auf Wasser gegossen, mit Benzol nachgespült, und nun ein kräftiger Luftstrom über die auf dem Wasser schwimmende Benzolschicht geleitet. In dem Masse, wie das Benzol sich verflüchtigte, schied sich auf dem Wasser eine Kristalldecke ab, die aus verfilzten, teils wasserhellen, teils schmutzig grünlichen oder gelblichen, derben Nadeln bestand. Diese Kristalldecke wurde abgehoben, mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonplatte getrocknet und in Alkohol aufgenommen, worin die Substanz in der Wärme sehr leicht löslich ist. Nach einigem Stehen schieden sich farblose Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 90 ° zeigten, und die mit conc. Schwefelsäure übergossen erst nach längerem Stehen eine bläuliche Färbung gaben.

Chlorbestimmung:

0,1474 g Substanz gaben	0,1052 g Chlorsilber
entsprechend:	17,69 % Cl.
Berechnet für $C_{13}H_9Cl$	17,66 % Cl.

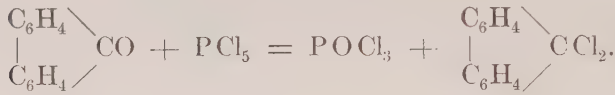
Einige Male wurde ein wesentlich anderer Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorenalkohol in Benzollösung beobachtet. Dieser zeigte sich zunächst dadurch an, dass nach der Reaktion nicht wie üblich die Flüssigkeit grünlichgelb gefärbt war, sondern hell fleischfarbig. Beim Verdunsten des Benzols über Wasser schied sich auch keine Kristalldecke ab, sondern es bildeten sich rötliche Tropfen, die schliesslich als Klumpen von gummiartiger Konsistenz unter das Wasser auf den Boden der Kristallschale sanken. Das Wasser wurde abgegossen, die Masse mit Alkohol gewaschen und dann mit Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Sie löste sich aber nicht, leicht dagegen in Benzol oder Chloroform.

In einem Porzellanschälchen mit kleiner Flamme erhitzt, wurde die rötlichgraue Masse rasch intensiv rot, nahm glasige Konsistenz an, ohne eigentlich zu schmelzen und erwies sich nach dem Erkalten als äusserst spröde. In Benzol oder Chloroform löste sich diese Masse mit blauroter Farbe. Wurde mit Alkohol oder Ligroin versetzt, so fiel die Substanz aus, aber nicht mit der Farbe, welche der Lösung oder der aufgelösten Substanz entsprochen hätte, sondern rötlichgrau. Beim Erhitzen wurde diese Masse dann wieder intensiv rot.

Ich kann nicht bestimmt angeben, unter welchen Umständen dieser anormale Verlauf der Reaktion von Fluorenalkohol und Phosphorpentachlorid eintritt, aber wenn man nach der oben für Diphenylenchlormethan gegebenen Vorschrift mit reinem Fluorenalkohol arbeitet, tritt er nicht ein.

Versuch zur Darstellung von Diphenylendichlormethan.

Ich versuchte die folgende Reaktion zu realisieren:

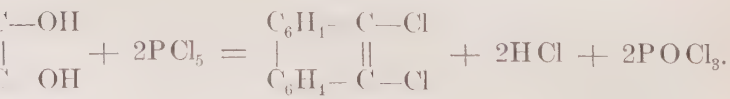


und erhitzte Fluorenon mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid zum Schmelzen. Das Gemisch schmolz zusammen und es entwickelte sich ein Strom von Salzsäure. Zugleich destillierte Phosphoroxychlorid ab. Nach bestmöglicher Entfernung des letztern nahm ich die Reaktionsmasse in Benzol auf, worin sie sehr leicht löslich war. Erst bei fast völligem Verdunsten kristallisierten grosse Kristalle, die jedoch von unverändertem Fluorenon noch grünlichgelb gefärbt, aber durchsichtig waren, und deren Reindarstellung, sobald das passende Lösungsmittel gefunden ist, keine Schwierigkeit machen wird.

An der feuchten Luft verwandeln sich die Kristalle wieder in Fluorenon.

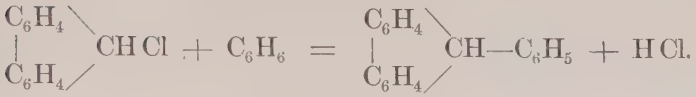
Versuch zur Darstellung von 9,10 Dichlorphenanthren.

Ich beabsichtigte folgende Reaktion durchzuführen:



und erhitzte deshalb 9,10-Dioxyphenanthren mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung zum Sieden. Aus dem Reaktionsprodukt konnte ich eine beträchtliche Menge eines kristallinischen weissen Körpers gewinnen, der sich jedoch als chlorfrei erwies, und infolgedessen nicht mehr weiter untersucht wurde.

Darstellung von Diphenylenphenylmethan aus Diphenylenmonochlormethan.



5 g Diphenylenchlormethan wurden in 50 cc thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 15 g pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei gewöhnlich die Flüssigkeit anfing zu sieden. Lässt das Sieden nach, so erwärmt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Als erstes Anzeichen der Reaktion tritt eine prachtvolle Blaufärbung ein, die bald in violett, rotviolett, dunkelrot, rotbraun und schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun übergeht. Nach der Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser wurde die Benzolschicht, die bräunlichgelb gefärbt war, abgehoben, mit Alkali und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert, wobei eine schmutzig gelbbraune, unangenehm riechende Masse von Honigkonsistenz zurückblieb. Diese wurde der Destillation unterworfen, wobei über 360 ° eine hellgelbe Flüssigkeit überging, die alsbald erstarrte zu einem Kristallbrei, der in Eisessig gelöst wurde. Nach dem Kochen mit Tierkohle kristallisierten gelbliche Nadeln aus, die nun der Sublimation unterworfen wurden Das Sublimat (Nädelchen) wurde noch einmal aus Eisessig umkristallisiert und dann in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 146—148 ° erhalten.

Der Schmelzpunkt stimmt also überein mit dem von *Hemilian* [1]) und von *Hanriot* und *St. Pierre* [2]) dargestellten Produkt.

Analyse:

0,1017 g Substanz gaben 0,3499 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}$:	Gefunden:
C = 94,22 %	C = 93,83 %
H = 5,78 %	H = 6,26 %.

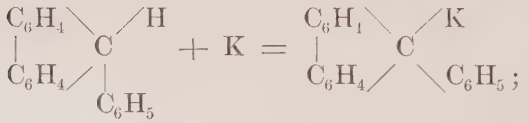
Hanriot und *St. Pierre* [2]) geben an, ihren Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt zu haben.

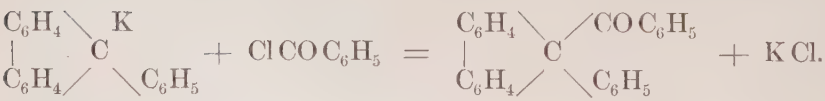
[1]) B. 11. 202. 837.
[2]) Bl. [III] I. 778—780.

Mein Kohlenwasserstoff löst sich leicht in Chloroform, fiel aber auf Zusatz von Petroläther nicht aus. Er ist vielmehr in Ligroin löslich und kristallisiert beim Erkalten in Nadeln aus.

Ich stellte nun den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ nach der Methode von *Hanriot* und *St. Pierre* dar. Derselbe stimmte im Aussehen vollständig mit meinem überein und ein Gemisch der beiden schmolz bei der nämlichen Temperatur wie die Komponenten. Durch Petroläther wurde das aus Triphenylmethan durch Erhitzen mit Kalium gewonnene Präparat aus der Lösung in Chloroform ebensowenig ausgefällt wie mein Präparat, es liess sich ebenfalls gut aus Ligroin umkristallisieren und erwies sich also auch in diesem Punkte identisch mit meinem Präparat.

Darstellung von Benzoyldiphenylenphenylmethan aus Diphenylenphenylmethan.





2 g Diphenylenphenylmethan wurden in einen Fraktionnierkolben von 50 cc Inhalt gebracht und auf denselben ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen aufgesetzt. Durch dessen eine Bohrung wurde ein bis fast auf den Boden reichendes Thermometer geschoben und durch die andere ein Winkelrohr, an welches ein Chlorcalciumröhrchen angeschlossen wurde. Aus dem ganzen Apparat wurde die Luft durch einen trockenen Stickstoffstrom verdrängt, dann wurde die theoretische Menge Kalium in den Fraktionnierkolben eingeführt und letzterer im Sandbad auf 240—280 ° während cirka 6 Stunden erhitzt, nämlich bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte und die ganze Masse dunkelbraun und homogen geworden war.

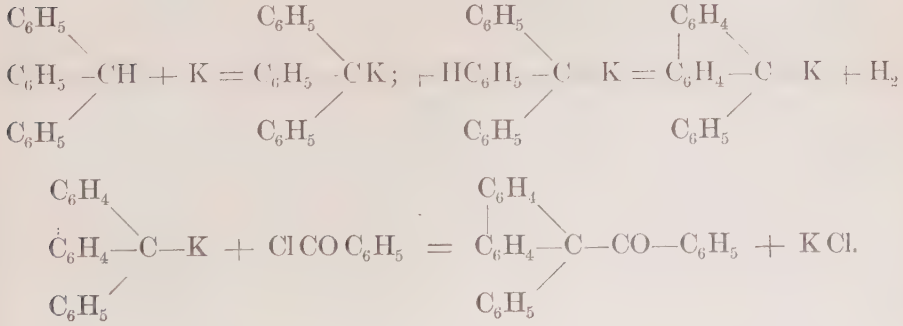
Hierauf wurde die Schmelze mit Benzoylchlorid überschichtet und bis zum Sieden des letzteren erhitzt, wobei erst die Reaktion

eintritt. Nach dem Erkalten wurde mit Aceton verdünnt, rasch vom Chlorkalium abfiltriert und, um den grössten Teil des überschüssigen Benzoylchlorids zu vertreiben, möglichst vollständig abdestilliert. Der schwarze ölige Rückstand wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und zum Sieden erhitzt, durch welche Operation das zurückgebliebene Benzoylchlorid in Benzoesäureester umgewandelt wird. Die Hydrolyse desselben muss tunlichst vermieden werden, da die Trennung von der Benzoesäure lästig wird. Beim Versetzen mit Alkohol waren schwarze Schmieren ausgefallen, die sich am Boden des Gefässes ansammelten, während die gelbbraune alkoholische Lösung nun durch ein Filter abgegossen wurde und der Kristallisation überlassen blieb.

In dieser Weise setzte ich drei Versuche an, aber es gelang mir nur einmal, eine geringe Menge eines Körpers aus dieser alkoholischen Lösung zu erhalten, der sich in kleinen Kristallwarzen absetzte, ganz das Aussehen von Benzoyldiphenylenphenylmethan hatte und der bei 168—170 ° schmolz, während der Schmelzpunkt von Benzoylphenylfluoren zu 172 ° angegeben ist. Eine Depression des Schmelzpunktes trat nicht ein bei einem Gemisch von diesem und von einem aus Triphenylmethan gewonnenen Präparat.

Darstellung von Benzoyldiphenylenphenylmethan aus Triphenylmethan.

Eine grössere Menge dieses Körpers stellte ich dar, indem ich wie *Hanriot* und *St. Pierre* vom Triphenylmethan ausging und dieses mit der theoretischen Menge Kalium erhitzte.



Da letzteres käuflich ist, konnte ich mit grösseren Mengen arbeiten und jeweilen 10—20 g zur Kaliumschmelze anwenden. Im übrigen wurde auf dieselbe Weise verfahren wie oben.

Die Ausbeuten waren hier besser; aus 10 g Triphenylmethan wurden durchschnittlich 3 g reines Benzoyldiphenylenphenylmethan erhalten, indessen kam es doch zuweilen vor, dass einzelne Schmelzen resultatlos waren.

Spaltung des Benzoyldiphenylenphenylmethans.

2 g Substanz wurden im Einschmelzrohr mit alkoholischem Alkali auf cirka 200 ° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in der Flüssigkeit farblose Nadeln abgeschieden, welche gesammelt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Sie schmolzen bei 147 ° und gaben mit Diphenylenphenylmethan keine Schmelzpunktdepression.

Reduktionsversuche mit Benzoyldiphenylenphenylmethan.

Zunächst versuchte ich die Reduktion in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium durchzuführen. Allein neben grünlichgelben, nicht kristallisierbaren Ölen von eigentümlichem Geruch, wurde nur eine kleine Menge eines Körpers erhalten, der in Nadeln kristallisierte und bei 146 ° schmolz. Derselbe erwies sich als Diphenylenphenylmethan und muss also durch Spaltung aus dem Keton oder seinem Reduktionsprodukt entstanden sein.

Nun versuchte ich, das Benzoylphenylfluoren (Benzoyldiphenylenphenylmethan) in Eisessiglösung mit conc. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu reduzieren, es wurde aber nicht angegriffen.

Lässt man den Eisessig weg und reduziert bei höherer Temperatur mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschmelzrohr, so erfolgt bekanntlich die Reaktion, aber unter Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$.

Es wurden keine weitern Versuche in dieser Richtung mehr angesetzt.

Versuch zur Darstellung von Diphenylenphenylchlormethan.

Um das tertiäre Wasserstoffatom im Diphenylenphenylmethan zu oxydieren, behandelte ich dasselbe in Eisessiglösung mit Braunsteinpulver und conc. Salzsäure. Ich fällte nach längerem Kochen das Reaktionsprodukt mit conc. Salzsäure aus der Lösung und erhielt gelblichweisse Flocken, die chlorhaltig waren, und beim Zerreiben mit conc. Schwefelsäure sich mit prachtvoll gelbroten bis scharlachroten Tönen darin lösten. Beim Verdünnen mit einigen Tropfen Wasser oder infolge der Wasseranziehung bei längerm Stehen der schwefelsauren Lösung an der Luft erblasste die Farbe und wich schliesslich ganz einer weissen Trübung. Die Substanz gab, mit Chlorzink geschmolzen, die gleiche Farbenreaktion und die Färbung war ebensowenig haltbar.

Darstellung von O_2-Dibenzoyldiphenyl.

2 g O-Brombenzophenon vom Schmelzpunkt 42 ° wurden in einem Reagensgläschen mit einem Überschuss von Kupferpulver unter stetem Umrühren mit dem Thermometer erhitzt, indem ich das Reagensgläschen in ein Bad von Wood'schem Metall tauchte. Die Reaktionsmasse, welche zunächst dünnflüssige Konsistenz annahm, wurde gegen 260—280 ° zäher, so dass sie kaum mehr anzurühren war, und wurde dann wieder dünnflüssiger. Gegen 360 ° wurde das Thermometer entfernt und das Reagensgläschen noch so lange in dem heissen Bad gelassen, bis an die Wandungen desselben keine gelbliche Flüssigkeit heraufkroch. Nun wurde das Reagensgläschen aus dem Bade gezogen und erkalten gelassen.

Hierauf zerdrückte ich das Reagensgläschen, zerrieb es samt seinem Inhalt und zog die Masse mit Alkohol am Rückflusskühler aus. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und dann stehen gelassen. Es schieden sich Kristalle von prismatischem Habitus aus, deren Endbegrenzung häufig einspringende Winkel aufwies. Sie zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 165—167 ° und erwiesen sich dem Aussehen nach identisch mit dem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ vom Schmelzpunkt 166—168 °, den *Klinger* und *Lonnes* durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$ erhalten hatten.

Ich stellte den Körper ebenfalls auf diesem Wege dar, um ihn mit dem obigen Produkt vergleichen zu können. Ein Gemisch der beiden Substanzen gab keine Depression des Schmelzpunktes.

Analyse.

0,10085 g Substanz gaben 0,31895 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C = 86,18 %	C = 86,25 %
H = 4,98 %	H = 5,16 %.

Darstellung von 9,10-Diphenylphenanthren aus O_2-Dibenzoyldiphenyl.

2 g O_2-Dibenzoyldiphenyl wurden mit Zinkstaub zerrieben, in ein Reagensgläschen gebracht und mit einer Lage von Zinkstaub überschichtet. Dann wurde das Reagensgläschen in möglichst horizontaler Lage über der freien Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt. Über die Mündung des Reagensgläschens wurde ein Erlenmeyerkölbchen gestülpt. Es entwickelten sich alsbald weisse Dämpfe, die sich an den Wandungen des Reagensgläschens und des Kölbchens niederschlugen. Später destillierte aus dem Zinkstaub heraus eine helle Flüssigkeit, die sofort zu verfilzten nadeligen Kristallen erstarrte und sich oberhalb des Zinkstaubs ansetzte. Diese Masse wurde in Alkohol aufgenommen, worin sie sich schwer löste. Beim Erkalten schieden sich rasch kurze Nädelchen aus, die der Sublimation unterworfen wurden. Das weisse Sublimat (Nädelchen) wurde aus Eisessig umkristallisiert, worin es sich ebenfalls als schwer löslich erwies. Noch aus der heissen Lösung kristallisierten farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 233—234 ° aus.

Genau so verhielt sich der nach *Klinger* und *Lonnes* aus dem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ durch Oxydation dargestellte Körper $C_{26}H_{18}O_2$ bei der Zinkstaubdestillation. Die beiden Kohlenwasserstoffe zeigten den gleichen Schmelzpunkt und hatten das gleiche Aussehen.

Beide liessen sich wieder zu dem Körper $C_{26}H_{18}O_2$ vom Schmelzpunkt 165—167 ° oxydieren durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Analyse:

0,1012 g Substanz gaben 0,3501 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}$:	Gefunden:
C = 94,54 %	C = 94,48 %
H = 5,46 %	H = 5,69 %.

Darstellung des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ vom Schmelzp. 202—204 °.

2 g O_2-Dibenzoyldiphenyl wurden in 75 cc 95 %igem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einem Überschuss von Zinkstaub versetzt und 5 cc Kalilauge (2 : 3) hinzugegeben. Das Ganze wurde 4—5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, dann vom ungelösten Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit vollständig zu Boden setzte in Form von Flocken. Diese wurden abgezogen, mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und der Kristallisation überlassen, wobei 1,5 g Substanz in Form von kurzen, feinen, weissen Nädelchen erhalten wurden. Dieselben schmolzen nach weiterem Umkristallisieren konstant bei 202—204 °.

Analyse.

I. 0,1009 g Substanz gaben 0,3167 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
II. 0,1010 g Substanz gaben 0,3180 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.
III. 0,1011 g Substanz gaben 0,3178 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}C_{20}O_2$:	Gefunden:	I.	II.	III.
C = 85,71 %	C =	85,60 %	85,86 %	85,72 %.
H = 5,49 %	H =	5,71 %	5,50 %	5,68 %.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$:
C = 85,24 %
H = 6,01 %.

Oxydation des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ zu O_2-Dibenzoyldiphenyl.

Die Substanz wurde in Eisessig gelöst, mit einem Überschuss von Chromsäure bei Siedehitze behandelt, hernach erkalten gelassen und mit viel Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen gelblichweissen

Flocken wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Kochen mit Tierkohle wurde die filtrierte Lösung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit kristallisierten die charakteristischen Kristalle des O_2-Dibenzoyldiphenyls aus, vom Schmelzpunkt 165—167 °.

Auf die gleiche Weise wurde die Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{26}H_{18}$ vom Schmelzpunkt 232 –234 ° jeweilen durchgeführt.

Versuch zur Darstellung eines Oxims des O_2-Dibenzoyldiphenyls.

Eine Lösung von 1 g O_2-Dibenzoyldiphenyl in absolutem Alkohol reagierte bei Wasserbadtemperatur nicht mit der für das Dioxim berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Auch nach dem Versetzen mit Soda konnte ich keine Einwirkung konstatieren. Als die Lösung von 1 g O_2 Dibenzoyldiphenyl und der theoretischen Menge Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol im Einschmelzrohr auf 140 150 ° erhitzt wurde, schien eine Reaktion stattgefunden zu haben. Die Lösung verhielt sich nämlich nicht mehr wie eine solche von O_2 Dibenzoyldiphenyl. Das Abdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung lieferte ölige Produkte, die von Kriställchen durchsetzt waren.

Weitere Versuche wurden in dieser Richtung nicht ausgeführt.

Reduktion des O_2-Dibenzoyldiphenyls mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

1 g O_2-Dibenzoyldiphenyl wurde mit 5 cc rauchender Jodwasserstoffsäure und 0,5 g rotem Phosphor während 2 Stunden auf 200—220 ° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres zeigte es sich, dass die Substanz zu einer grauen, weichen Masse zusammengeschmolzen war. Irgendwelche Kristalle waren nicht zu beobachten. Die Substanz erwies sich als schwer löslich in heissem Alkohol. Nach dem Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Stehenlassen kristallisierten kleine warzige Kriställchen aus, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten (135—140 °).

Der Körper wurde nicht weiter untersucht, da das erwartete 9,10-Diphenylphenanthren offenbar nicht entstanden war.

Reduktion des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ vom Schmelzpunkt 202—204° mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

Es wurde verfahren wie oben und wie bei der Reduktion des Benzoyldiphenylenphenylmethans. Das Pinakon gab, im Gegensatz zum O_2-Dibenzoyldiphenyl glatt 9,10 Diphenylphenanthren, das sich schon im Einschmelzrohr in schönen farblosen Nadeln abschied und beim Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 232—234° zeigte.

Darstellung des Anhydrids $C_{26}H_{18}O$ aus dem Pinakon $C_{26}H_{20}O_2$ (vom Schmelzpunkt 202—204°).

2 g Substanz wurden mit 25 cc verdünnter Schwefelsäure und 25 cc conc. Salzsäure im Einschmelzrohr während 2—3 Stunden auf 200—220° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich verhältnismässig grosse Kristalle abgeschieden, die sich in heissem Alkohol schwer lösten und in Kriställchen von rhombischem Habitus (Täfelchen), die oft sternförmig gruppiert waren, absetzten. Dieselben schmolzen bei 194—196°.

Analyse:

0,1008 g Substanz gaben 0,3312 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 90,17 %	C = 89,88 %
H = 5,20 %	H = 5,49 %

Zinkstaubdestillation des Anhydrids $C_{26}H_{18}O$.

Es wurde verfahren wie bei der Darstellung von 9,10-Diphenylphenanthren aus O_2-Dibenzoyldiphenyl. Das Produkt war 9,10 Diphenylphenanthren vom Schmelzpunkt 232—234°. Ein im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. A. Werner dargestelltes Anhydrid, das aus einem stereoisomeren Pinakon $C_{26}H_{20}O_2$ durch Erhitzen mit Säure erhalten worden war, und das gleichen Schmelzpunkt und das gleiche Aussehen (Täfelchen von rhombischem Habitus) hatte wie mein Präparat, lieferte bei der Destillation mit Zinkstaub ebenfalls 9,10 Diphenylphenanthren.

Zinkstaubdestillation des Benzoyldiphenylenphenylmethans.

Es wurde verfahren wie bei der Darstellung von 9,10 Diphenylphenanthren aus O_2-Dibenzoyldiphenyl.

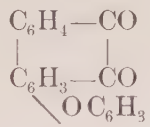
Das Reaktionsprodukt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 146—147° und gab mit Diphenylenphenylmethan gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

Anhang.

Über die Konstitution des 2-Phenanthrols.[1]

Graebe[2] hat das Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk fast quantitativ zu Diphenyl abgebaut, dabei hat er eine kleine Menge von Diphenylenketon erhalten. Den Versuch von *Graebe* hat *Anschütz*[3] wiederholt und kam bei der Destillation mit reinem Natronkalk zum nämlichen Resultat wie *Graebe*, aber bei Anwendung eines anders präparierten Natronkalks bekam er, neben andern Produkten, hauptsächlich Fluorenderivate.

Reckner führte nun sein Phenanthrol vom Schmelzpunkt 165° in das entsprechende Phenanthrolchinon, und diesen in den Methyläther über.



[1] Vergl. A. 321, 248.
Reckner, Inaug.-Diss. Zürich 1901: Über eine dritte Phenanthrensulfosäure und ihre Abkömmlinge.
Joh. Kunz, Inaug.-Diss. Zürich 1902: Über einige Derivate des Phenanthrens.

[2] B. 6, 63.

[3] B. 9, 1400.

Letztern suchte er nach der Methode von *Graebe* zum entsprechenden Methoxydiphenyl abzubauen. Die Natronkalkdestillation lieferte zwei Produkte, nämlich ein Gemisch von weissen Blättchen und gelben Nadeln. Es gelang, dieselben von einander zu trennen, aber in so geringer Ausbeute, dass man sie nur qualitativ charakterisieren konnte. Die gelben Nadeln zeigen den Schmelzpunkt 73—75 °, die weissen Blättchen den Schmelzpunkt 102—104 °. Aus Analogiegründen bezüglich die Graebe'sche Reaktion vermutete *Reckner* in den gelben Nadeln das Methoxydiphenylenketon.

Für diese Annahme gelang es mir den Beweis dadurch zu erbringen, dass ich das betreffende Methoxydiphenylenketon synthetisch darstellte.

Zu diesem Zwecke behandelte ich das 2-Oxyfluorenon (erhalten nach *Diele* durch Nitrieren von Fluoren mit Salpetersäure in Eisesslglösung, Oxydation des Nitrokörpers, Reduktion des Nitrofluorenons zum Amidofluorenon, Diazotieren und Ersetzen der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe) in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, wobei sich ein alkaliumlöslicher, gelber Körper ausschied, der aus Alkohol umkristallisiert in schönen orangegelben, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, die bei 77—78 ° schmolzen und mit dem Reckner'schen Präparat gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Auch im Aussehen stimmte mein Präparat mit letzterm völlig überein.

Darstellung von 2-Methoxydiphenylenketon.

Das Ausgangsmaterial 2-Oxyfluoren wurde nach *Diele* erhalten durch Nitrieren von Fluoren in Eisessig, Oxydieren des Mononitrofluorens zum entsprechenden Mononitrofluorenon, Reduzieren zum Amidoketon, Diazotieren und Ersetzen der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe.

Nach den Angaben von *Schultz* [1]) entsteht 2-Nitrodiphenylenketon beim Eintragen von Diphenylenketon in kleinen Portionen in

[1]) A. 203, 103.

gekühlte rauchende Salpetersäure. Das in der Hauptsache entstehende Mononitroderivat soll bei 220 ° schmelzen.

Ich erhielt nach diesem Verfahren aber ein Dinitrodiphenylenketon vom Schmelzpunkt 289 °, das ebenfalls von *Schultz* beschrieben worden ist [1]).

Dagegen erhielt ich nach folgendem Verfahren 2 Nitrodiphenylenketon vom Schmelzpunkt 219 ° mit befriedigender Ausbeute:

20 g Fluorenon wurden in 100 cc Eisessig gelöst, 200 cc reine konzentrierte Salpetersäure (1,4) hinzufliessen gelassen und erwärmt bis zur Lösung. Die Flüssigkeit gerät dabei bald in ein mässiges Sieden. Sobald dieses eingetreten war, wurde die Flamme entfernt und das einige Zeit infolge der Reaktionswärme weitersiedende Reaktionsgemisch sich selbst überlassen, wobei mit Massgabe des Erkaltens gelbe Nadeln ausgeschieden wurden. Diese wurden abgenutscht und stellten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol citronengelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 219 ° dar.

Der so erhaltene Körper ist identisch mit dem von *Diele* durch Oxydation des 2-Nitrofluorens dargestellten 2-Nitrodiphenylenketon, was daraus hervorgeht, dass sie dasselbe Amin, letzteres denselben Oxykörper und dieser dasselben Methoxydiphenylenketon gaben.

Durch Behandeln von 2-Oxyfluorenon (Schmelzpunkt 206 °) in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat wurde ein gelber, alkaliunlöslicher Körper ausgeschieden, der aus Alkohol umkristallisiert in schönen, orangegelben, feinen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, die bei 76 –78 ° schmolzen und mit dem Reckner'schen Präparat gemischt keine Schmelzpunktdepression gaben.

Analyse.

0,1009 g Substanz gaben 0,2950 g CO_2 und 0,0467 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C = 80,00 %	C = 79,73 %
H = 4,76 %	H = 5,14 %.

Das andere isolierte Reaktionsprodukt der Natronkalkdestillation von Methoxyphenanthrenchinon, die weissen Blättchen vom Schmelz-

[1]) Vergl. M. A. Kunz. Inaug.-Diss. Zürich 1901: Untersuchungen über Phenanthren. S. 138. Sowie M. 11. 824.

punkt 102 –104 °, wurden von *Reckner* zunächst als p-Methoxydiphenyl

$$C_6H_5—C_6H_4\,O\,C_6H_3$$

angesehen und daraufhin, da letzteres in der Literatur noch nicht beschrieben war, synthetisch darzustellen versucht.

Es wurde zu diesem Zwecke Diphenyl nach der Methode von *Hübner* [1]) nitriert, die Nitroprodukte reduziert und die gewonnenen Amidodiphenyle diazotiert. Dabei zersetzte sich das O-Amidodiphenyl und es gelang nun, von dem p-Amidodiphenyl zu p-Oxydiphenyl zu gelangen. Dieses stimmte überein mit dem in der Literatur erwähnten p-Oxydiphenyl, welches dort aber aus der entsprechenden Sulfosäure dargestellt wurde. p-Oxydiphenyl lieferte bei der Methylirung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung das entsprechende p-Methoxydiphenyl in Form von weissen, bei 90—91 ° schmelzenden Blättchen.

Ich stellte ebenfalls zunächst p-Oxydiphenyl dar und zwar aus der Sulfosäure, und erhielt beim Methyliren weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 89—90 °.

Bei dieser Gelegenheit stellte ich durch Behandlung von p-Oxydiphenyl in alkalischer Lösung Diaethylsulfat auch das

p-Aethoxydiphenyl

dar. Der Körper kristallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 73—75 °.

Analyse:

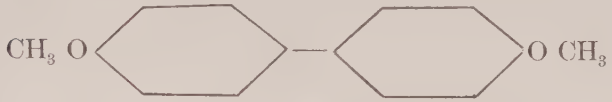
0,1003 g Substanz gaben 0,3106 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:	Gefunden:
C = 84,83 %	C = 84,45 %
H = 7,09 %	H = 7,17 %.

[1]) A. 209, 311.

Da bei der Sulfurirung von Diphenyl bei Wasserbadtemperatur immer in beträchtlicher Menge p_2-Diphenyldisulfosäure entsteht, so wurde aus dieser das p_2-Dioxydiphenyl und daraus auch der

p_2-Dioxydiphenylmethylaether



dargestellt. Derselbe kristallisiert aus Alkohol in mehr glasglänzenden, farblosen Blättchen, die bei 176—177 ° schmelzen.

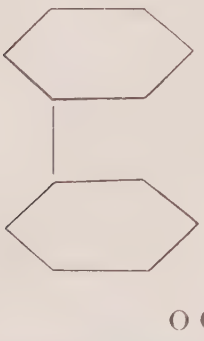
Analyse:

0,1201 g Substanz gaben 0,3448 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

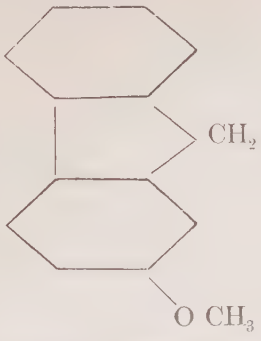
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:	Gefunden.
C = 78,51 %	C = 78,30 %
H = 6,54 %	H = 6,70 %.

Die weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 102—104 ° waren also nicht p-Methoxydiphenyl.

Es blieb aber noch immer die Möglichkeit offen, dass sie das entsprechende Methoxyfluoren darstellen.

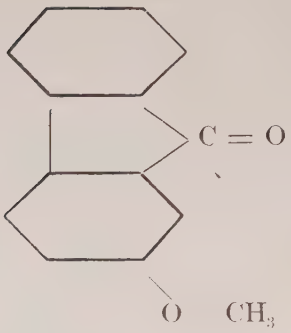


p-Methoxydiphenyl.



p-Methoxyfluoren (2-Methoxyfluoren),

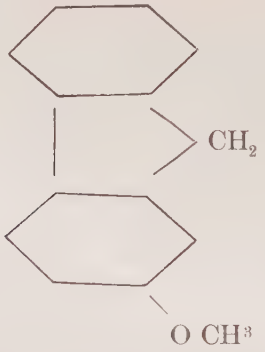
entsprechend dem gelben Produkt, das bereits mit 2-Methoxydiphenylenketon



identifiziert worden ist.

2-Oxyfluoren ist von *Dille* dargestellt worden. Durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung schied sich ein weisser Körper aus, der aus Alkohol in Blättchen kristallisierte, die bei 106—108 ° schmolzen. Das so erhaltene

2-Methoxyfluoren



gab, mit dem Reckner'schen Präparat vom Schmelzpunkt 102—104 ° gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes.

Reckner glaubte indessen das Methoxyfluoren nicht in Betracht ziehen zu müssen, weil, wie er angab, die weissen Blättchen mit Chromsäure behandelt unverändert blieben.

Dagegen fand ich merkwürdigerweise an meinem Präparat, dass es bei dieser Behandlung offenbar total zerstört wird, denn aus einer Lösung in Eisessig, die mit Chromsäureanhydrid versetzt und gekocht wurde, fiel nach dem Verdünnen mit Wasser gar nichts mehr aus.

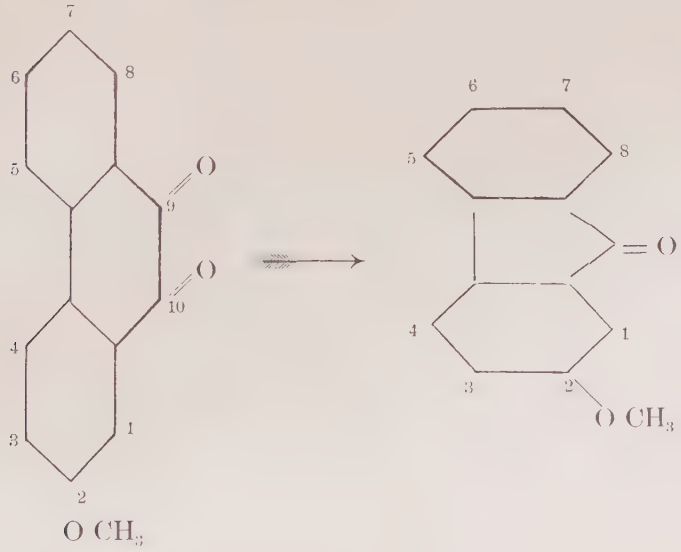
Analyse:

0,1021 g Substanz gaben 0, 3187 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O$	Gefunden:
C = 85,41 %	C = 85,13 %
H = 6,12 %	H = 6,12 %.

Diele hat sowohl das 2-Oxyfluoren, als auch das 2-Oxydiphenylenketon dargestellt aus dem 2-Nitrofluoren, das zuerst von *Schultz* [1]) dargestellt worden ist. Durch *Schultz* ist auch seine Konstitution bewiesen worden [2]).

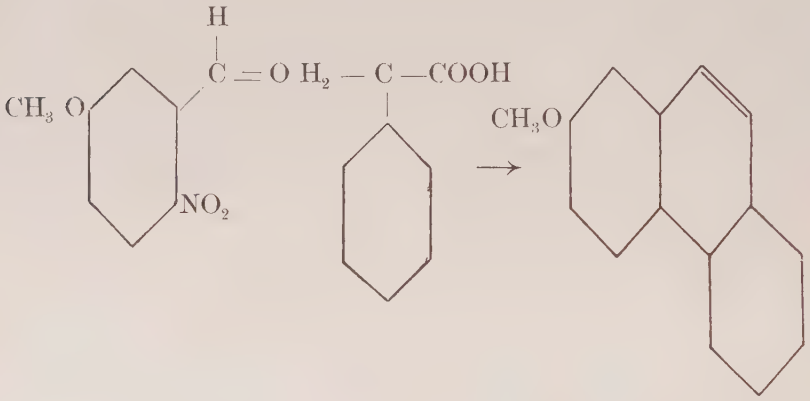
Aus dem Abbau des Methoxyphenanthrenchinons zum 2-Methoxydiphenylenketon ergibt sich die Konstitution des erstern, unter der Voraussetzung freilich, dass bei der Umwandlung die Methoxygruppe ihren Platz im Kerne nicht ändert.



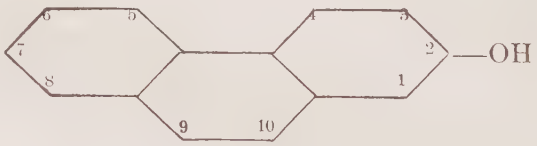
[1]) A. 203, 103.

[2]) Ebendaselbst.

Es muss nun noch darauf hingewiesen werden, dass *Pschorr* [1]) aus 2-Methoxy-5-Nitrobenzaldehyd durch Kondensation mit Phenylessigsäure, durch Reduktion und Diazotierung des entstandenen Kondensationsproduktes, und schliesslich durch Behandlung der Diazolösung mit Kupferpulver zu einer Methoxy-Phenanthrencarbonsäure gelangte, die bei der Destillation Kohlendioxyd abspaltete und in 2-Methoxyphenanthren überging. *Pschorr* gibt als Schmelzpunkt seines Präparates 99 ° an, während *Reckner* für das seinige, das mit dem obigen identisch sein soll, 100 ° fand.



Die Übereinstimmung der Resultate, welche sowohl durch den Abbau zu Körpern von bekannter Konstitution, wie durch den Aufbau aus solchen gewonnen wurden, lassen das Phenanthrol vom Schmelzpunkt 169 ° als 2-Phenanthrol erkennen.



[1]) B. 33. 162. 1826. 3998.